


0- 786258

На правах рукописи



ПОПОВИЧ ЯН ЕВГЕНЬЕВИЧ

ЭФИРЫ ТИОКИСЛОТ ФОСФОРА НА ОСНОВЕ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ФРАКЦИЙ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.03 - органическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор химических наук Низамов Ильяс Саидович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Овчинников Виталий Витальевич доктор химических наук, профессор Романов Геннадий Васильевич
Ведущая организация:	Учреждение Российской академии наук Институт технической химии Уральского отделения РАН, г. Пермь

Защита состоится 18 февраля 2011 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.07 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет».

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет». Режим доступа: <http://www.kstu.ru>

Автореферат разослан 17 января 2011 г.

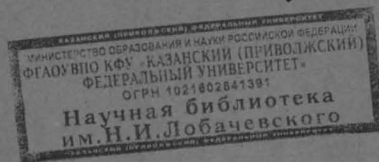
Ученый секретарь диссертационного совета

Нугуманова Г.Н.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000682176



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди фосфорсериоорганических соединений важное место занимают S-алкиловые эфиры тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора с фрагментом $S=P-S-C$. Они используются в качестве антикоррозионных, антиокислительных и противоизносных присадок к смазочным маслам и топливам, экстрагентов, комплексонов, фторореагентов, ускорителей вулканизации каучуков, стабилизаторов полимеров, антиоксидантов, ингибиторов коррозии, инсектицидов. В ряду этих соединений особый интерес представляют длинноцепные эфиры тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора, в молекулах которых имеются неполярные углеводородные цепи наряду с полярными тиофосфорильными группами. Такая структура обуславливает их амфифильные свойства и широкий спектр практического применения. S-алкиловые эфиры тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора получают, в основном, в реакциях присоединения тиокислот фосфора по двойной связи непредельных соединений с активированными двойными связями. Мы полагаем, что длинноцепные S-алкиловые эфиры тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора можно получать при использовании высших неактивированных олефинов, сырьевая база которых в нашей стране представлена доступными промышленными фракциями C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$, производимыми, в основном, в ОАО «Нижнекамскнефтехим». Это обуславливает актуальность получения длинноцепных фосфорсериоорганических соединений с практически полезными свойствами на основе высших олефинов промышленных фракций.

Целью работы является синтез длинноцепных S-алкиловых эфиров тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора на основе олефинов промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$ и создание новых ингибиторов коррозии, антиокислительных и противоизносных присадок к смазочным маслам.

Научная новизна работы. Впервые установлен катализ кислотами Льюиса реакций электрофильного присоединения O,O-диалкилдитиофосфорных и бисарилдитиофосфоновых кислот к длинноцепным (C_{16} и выше) открытоцепным неактивированным олефинам, в том числе промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$.

Впервые предложен одностадийный метод синтеза длинноцепных S-алкил-O,O-диалкилдитиофосфатов и смешанных триалкилтионофосфатов на основе реакций красного фосфора, серы, алифатических спиртов и олефинов промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$.

Получены новые длинноцепные S,S'-диалкиловые диэфиры бисарилдитиофосфоновых кислот в реакциях олефинов фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$ с соответствующими тиокислотами четырёхкоординированного атома фосфора в присутствии хлорида цинка.

Впервые найдено ускоряющее влияние ультразвукового облучения низкой частоты на реакции O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с олефинами промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$ и гексадецем-1.

Практическая значимость работы. Разработан препаративный способ получения длинноцепных S-алкил-O,O-диалкилдитиофосфатов на основе реакций присоединения O,O-диалкилдитиофосфорных кислот к олефинам промышленных фракций C_{16} ,

C₁₈ и C₂₀-C₂₆ в присутствии хлоридов цинка, никеля(II) и железа(II), который защищен патентом Российской Федерации (№ 2337913).

Среди полученных длинноцепных S-алкиловых эфиров O,O-диалкилдитиофосфорных и S,S'-диалкиловых дизэфиров бисарилдитиофосфоновых кислот и триалкилтионофосфатов со смешанными заместителями найдены вещества, обладающие свойствами ингибиторов углекислотной коррозии мягкой стали, антиокислительных и антикоррозионных присадок к смазочным маслам. Разработана техническая документация производства S-гексадецил(октадецил)-O,O-дизтилдитиофосфатов на основе олефинов фракций C₁₆, C₁₈, предназначенных для ингибирования коррозии стальных изделий нефтепромышленного оборудования.

Научные положения, выносимые на защиту.

- катализ кислотами Льюиса реакций электрофильного присоединения O,O-диалкилдитиофосфорных кислот к неактивированным длинноцепным открытоцепным олефинам, в том числе промышленных фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆;

- синтез длинноцепных S-алкил-O,O-диалкилдитиофосфатов на основе реакций присоединения O,O-диалкилдитиофосфорных кислот к олефинам промышленных фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆ в присутствии хлоридов цинка, никеля(II) и железа(III);

- одностадийной метод синтеза длинноцепных S-алкил-O,O-диалкилдитиофосфатов и смешанных триалкилтионофосфатов на основе реакций красного фосфора, серы, алифатических спиртов и олефинов промышленных фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆;

- синтез длинноцепных S,S'-диалкиловых дизэфиров бисарилдитиофосфоновых кислот на основе олефинов фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆;

- ускоряющее влияние ультразвукового облучения на реакции O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с олефинами промышленных фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆ и гексадеценом-1;

- ингибирование углекислотной коррозии мягкой стали, антиокислительные и антикоррозионные свойства длинноцепных S-алкиловых эфиров тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 2005-2007 гг.), Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности" (г. С.-Петербург, 2006 г.), VI и VII-ой Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского университета "Материалы и технологии XXI века" (г. Казань, 2006 г., 2007 г.), XVIII-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.), 17-ой Международной конференции по химии фосфора (г. Ксиамен, КНР, 2007 г.) и XV-ой Международной конференции по химии соединений фосфора (г. С.-Петербург, 2008 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 9 публикациях, в том числе в двух статьях, патенте на изобретение РФ, тезисах 6 докладов международных и Всероссийских конференций.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, списка литературы и приложения; включает 10 таблиц, 37 рисунков и библиографию из 224 литературной ссылки. В первой главе приведён литературный обзор, посвя-

щенный технико-экономическим характеристикам и областям практического применения продуктов, производимых промышленностью в Российской Федерации и за рубежом, на основе тиокислот фосфора и их производных, а также проведён анализ реакций тиокислот четырёхкоординированного фосфора с неактивированными олефинами. В главе 2 обсуждаются результаты исследования автора. В третьей главе приводится описание экспериментов. В приложении содержатся таблицы и рисунки спектров продуктов.

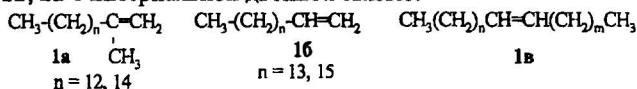
Диссертационная работа поддержана грантом РФФИ-офи № 06-03-08019 “Разработка научных основ технологии модификации непредельных соединений из возобновляемого растительного сырья и крупнотоннажных продуктов нефтехимического синтеза” и выполнена в рамках хоздоговоров 19/2004 “Разработка и создание высокоэффективных химических продуктов на основе α-олефинов” и 1/2006 “Разработка новых продуктов химической модификации альфа-олефинов. Создание экологически безопасных наукоемких технологий, основанных на электрохимических способах синтеза полупродуктов для химической промышленности” между Учреждением Российской академии наук Институтом органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН и ОАО “Татнефтехиминвест-холдинг” (г. Казань).

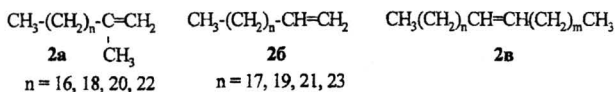
Автор приносит благодарность научному руководителю доктору химических наук Низамову И.С. за помощь в работе, доктору химических наук профессору Альфонсову В.А. и доктору химических наук профессору Батыевой Э.С., принимавших участие в обсуждении отдельных результатов работы, специалистам, проводившим испытания и регистрацию спектров соединений: Цветкову О.Н. (ВНИИ НП, г. Москва, испытания в качестве присадок к смазочным маслам), Ходыреву Ю.П., Галиакберову Р.М. (исследование антикоррозионной активности), Сякаеву В.В., Ктомас С.В. (спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P), Вандюкову А.Е., Аввакумовой Л.В. (ИК спектры), Мусину Р.З., Ризванову И.Х., Шарафутдиновой Д.Р., Фосс Т.Р. (масс-спектры, хромато-масс-спектры и газо-жидкостные хроматограммы).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Модельные реакции дитиофосфорных кислот с эталонными α-олефинами

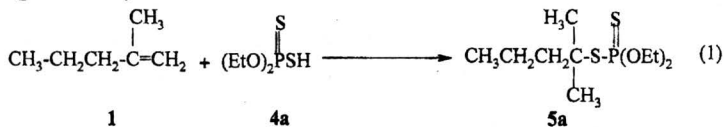
До нашей работы химическое поведение сложной смеси различных по строению и реакционной способности высших неактивированных олефинов этиленового ряда, входящих в состав промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $\text{C}_{20}\text{--C}_{26}$, в реакциях с дитиофосфорными кислотами систематически не изучалось. В соответствии с техническими паспортами ОАО “Нижнекамскнефтехим” промышленные фракции C_{16} , C_{18} и $\text{C}_{20}\text{--C}_{26}$ состоят из смеси неактивированных алифатических моноолефинов, а именно изомерных винилиденовых 2-метилзамещенных α-олефинов **1a**, **2a** (26-30 %) и линейных α-олефинов **1b**, **2b** (56-62 %). В минорных количествах (12-14 %) присутствуют олефины **1в**, **2в** с интернальной двойной связью.





В работе (Пудовик С.Т. и др., пат. № 2194092 РФ, 2001) описана реакция О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с олефинами промышленной фракции $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ производства ОАО "Нижнекамскнефтехим" при 140°C без идентификации продуктов. На наш взгляд, в этих жестких условиях образуются вторичные продукты. В связи с этим мы поставили задачу, установить структуру первичных продуктов реакций О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с высшими олефинами промышленных фракций C_{16} , C_{18} и $\text{C}_{20}\text{-C}_{26}$.

Неоднородный состав промышленных фракций олефинов C_{16} , C_{18} и $\text{C}_{20}\text{-C}_{26}$ с различной реакционной способностью может в реакциях с тиокислотами фосфора привести к сложной смеси продуктов. Поэтому целесообразно первоначально изучить модельные реакции дитиофосфорных кислот с эталонными индивидуальными олефинами, которые входят в состав этих промышленных фракций. Низкая реакционная способность неактивированных открытоцепных олефинов, активность которых снижается с увеличением длины углеводородной цепи, и термическая неустойчивость фосфосероорганических продуктов стимулировали применение эффективных катализаторов этих реакций. Известно, что присоединение О,О-диалкилдитиофосфорных кислот к 3-метил-3-фенил-циклопропену ранее проведено в присутствии хлорида цинка (Черкасов Р.А., Племенков В.В. с сотр., 1989). В связи с этим мы также применили хлорид цинка **3а** в реакциях О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с α -олефинами. Учитывая, что в промышленной фракции C_{16} , C_{18} содержатся α -олефины с числом атомов углерода 16 и 18, нами изучены модельные реакции О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с эталонными олефинами. В виду труднодоступности 2-метилпентадецена-1 (C_{16}) в качестве модельного винилиденового 2-метилзамещенного α -олефина мы использовали промышленно доступный 2-метилпентен-1 **1**. Установлено, что в отсутствие добавок взаимодействие 2-метилпентена-1 **1** с О,О-диэтилдитиофосфорной кислотой **4а** начинается при 20°C с образованием О,О-диэтил-S-1,1-диметилбутилдитиофосфата **5а** (δ_r 90.4 м.д.) с выходом 97 %, очищенный перегонкой в вакууме (реакция 1).



Аддукт **5а** образуется, в основном, через 5-6 дней при 20°C или за 2 ч при 80°C (рис. 1.а). Показано также влияние хлорида цинка на эту реакцию. В присутствии хлорида цинка образование аддукта **5а** происходит при 20°C в течение 1.5 ч.

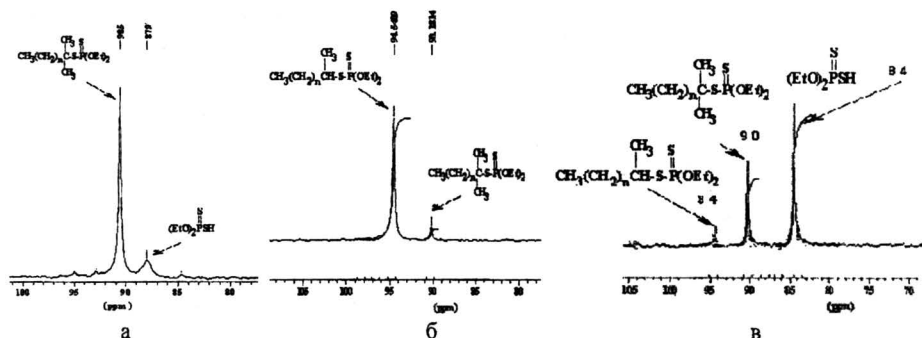


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{31}P реакционных смесей О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4a** с а) 2-метилпентеном-1 **1** при 80 °С через 2 ч; б) 1-гексадеценом **1g** в присутствии 2 % мас. хлорида цинка **3a**, 80 °С, 2 ч; в) с олефинами фракции C_{16} , C_{18} **1a-v** через 1 сутки после смешения реагентов при 20 °С

В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 О,О-диэтил-S-1,1-диметилбутилдитиофосфата **5a** (рис. 2) сигналы винильных протонов полностью исчезают. При δ 1.49 м.д. находится интенсивный синглетный сигнал протонов двух метильных групп у атома углерода C^1 . Полученный результат свидетельствует об образовании аддукта **5a** в соответствии с правилом Марковникова.

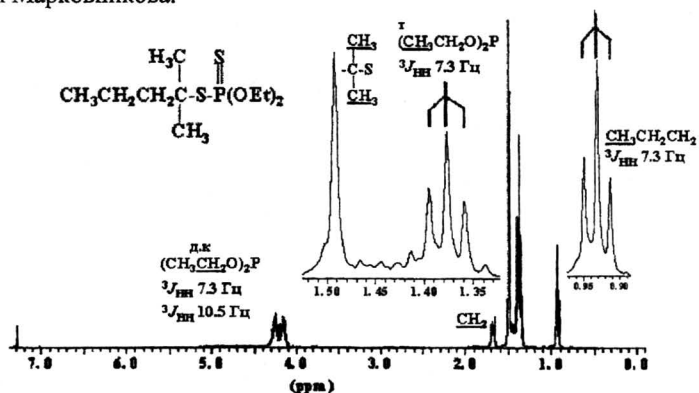
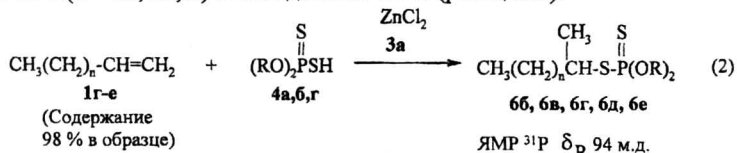


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 О,О-диэтил-S-1,1-диметилбутилдитиофосфата **5a**

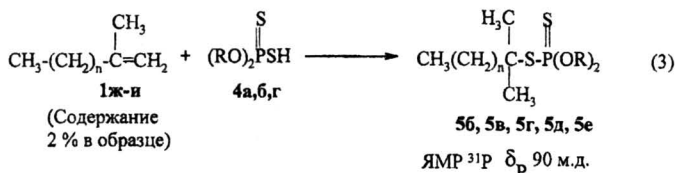
Нами показано, что в отсутствие катализаторов линейные α -олефины обладают низкой реакционной способностью по отношению к дитиофосфорным кислотам. По данным спектров ЯМР ^{31}P в реакции О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4a** с гексадеценом-1 **1g** при 80 °С в течение 2 ч в отсутствие добавок конверсия по фосфору не превысило 12 %. В связи с этим модельные реакции О,О-диэтилдитиофосфорной **4a** и О,О-ди-изо-пропилдитиофосфорной кислоты **4g** с гексадеценом-1 **1g**, октадеценом-1 **1d** и октеном-1 **1e** мы проводили в присутствии хлорида цинка **3a** (3.0 % мас.) при 80

°С в течение 2 ч, что привело к образованию, в основном, S-алкил-О,О-диэтилдитиофосфатов **6б-е** ($n = 13, 15, 5$) с выходами 66-82 % (реакция 2).



R = Et, $n = 13$ (**4а, 6б, 1г**); R = Pr-i, $n = 13$ (**4г, 6в, 1г**); R = Pr-i, $n = 15$ (**4г, 6г, 1д**);
R = Pr-i, $n = 5$ (**4г, 6д, 1е**); R = Bu-i, $n = 13$ (**4б, 6е, 1г**)

По данным спектров ЯМР ^1H в использованных образцах эталонных гексадецена-1, октадецена-1 и октена-1 содержатся примеси винилиденовых α -олефинов (т.е. 2-метилпентадецен-1 **1ж**, 2-метилгептадецен-1 **1з** и 2-метилгептен-1 **1и**) в количестве 2 %, которые реагируют с дитиофосфорными кислотами **4а,б,г** с образованием минорных аддуктов **5б-е** ($n = 12, 14, 4$) (реакция 3).



R = Et, $n = 12$ (**4а, 5б, 1ж**); R = Pr-i, $n = 12$ (**4г, 5в, 1ж**); R = Pr-i, $n = 14$ (**4г, 5г, 1з**);
R = Pr-i, $n = 4$ (**4г, 5д, 1и**); R = Bu-i, $n = 13$ (**4б, 5е, 1ж**)

В спектре ЯМР ^{31}P продуктов реакции О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4а** с эталонным гексадеценом-1 в присутствии 2 % мас. хлорида цинка **3а** (80 °С, 2 ч) содержится 2 синглетных сигнала при δ_{P} 94.5 и 90.2 в соотношении 93:7 (рис. 1.б). Основной сигнал δ_{P} 94.5 м.д. соответствует продукту **6б**, полученному в результате присоединения О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4а** по двойной связи гексадецена-1 **1г** как линейного α -олефина. Сигнал при δ_{P} 90.2 м.д. с низкой интенсивностью относится к минорный аддукту **5б**, образованному при взаимодействии О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4а** с 2-метилпентадеценом-1 **1ж** аналогично продукту **5а** (см. реакцию 1). В спектре ЯМР ^1H S-гексадецилдиэтилдитиофосфата **6б** при δ 3.31 м.д. находится дублет триплетов квартетов ($^3J_{\text{HH}}$ 6.9 Гц, $^3J_{\text{PH}}$ 13.8 Гц) метинового протона $\text{PSC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, а при δ 1.39 – дублет метильных протонов фрагмента $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{SP}$ ($^3J_{\text{HH}}$ 6.8 Гц). Эти сигналы принадлежат региоизомеру, полученному в соответствии с правилом Марковникова. Масс-спектр химической ионизации смеси изомерных S-октадециловых эфиров О,О-ди-*изо*-пропилдитиофосфорной кислоты **6в** и **5в** содержит массовый пик m/z 467, соответствующих их молекулярным ионам $[\text{M} + \text{H}]^+$ (вычислено М: 466). Таким образом, в реакциях с дитиофосфорными кислотами линейные α -олефины дают аддукты с δ_{P} 94 м.д., а винилиденовые α -олефины – продукты с δ_{P} 90 м.д.

рых имеются массовые пики m/z 411 и 439 их молекулярных ионов $[M + H]^+$ (вычислено M : 410 и 439, соответственно).

С точки зрения технологичности важно, что методом спектроскопии ЯМР установлены оптимальные температурный и временной режимы проведения реакции (4): 80 °С, 2 ч, превышение которых не приводит существенно к повышению выходов продуктов **5** и **6**, но снижает их чистоту, загрязняя их вторичными продуктами. На основе реакции (4) разработан способ получения длинноцепных S-алкиловых эфиров дитиофосфорных кислот с использованием олефинов промышленных фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} . Этот способ защищен патентом № 2337913 Российской Федерации на изобретение.

3. Влияние ультразвукового облучения на реакции О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с олефинами фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} и гексадецем-1

Наряду с кислотами Льюиса изученные реакции ускоряются также под влиянием такого физико-химического явления как ультразвуковое облучение. В нашей исследовательской группе на протяжении ряда лет ведутся систематические исследования по применению сонохимии в реакциях фосфорилирования органических соединений. Установлено, что О,О-диалкилдитиофосфорные кислоты **4a** и **4б** реагируют с олефинами промышленных фракций C_{16} , C_{18} **1a-в** и C_{20} - C_{26} **2a-в** под воздействием ультразвукового облучения (с частотой 22 кГц мощностью 400 Вт) при 60 °С в течение 30 мин. В условиях ультразвукового облучения продукты начинают образовываться уже через 10 мин (рис.3а), основное количество образуются через 30 мин (рис. 3.б).

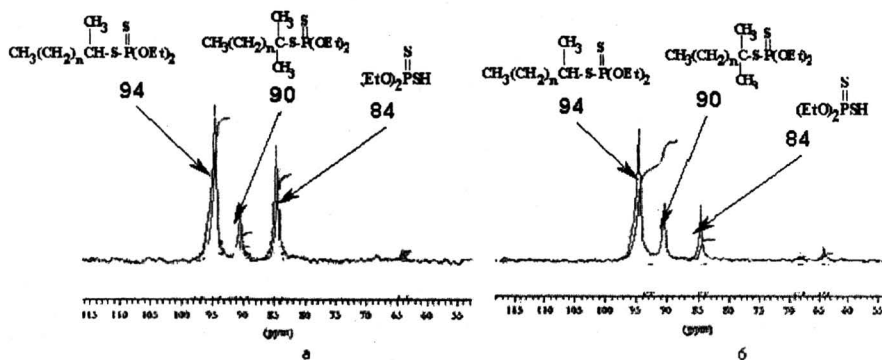


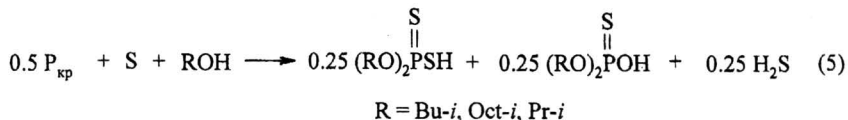
Рис. 3. Спектры ЯМР ^{31}P реакционной смеси О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4a** с олефинами фракции C_{16} , C_{18} **1a-1в** при 60 °С при ультразвуковом облучении в течение: а) 10 мин; б) 30 мин

Синтетический результат реакции с точки зрения структуры продуктов в условиях ультразвукового облучения по сравнению с механическим перемешиванием (см. реакцию 4) не изменился. Физико-химические константы и параметры спектров про-

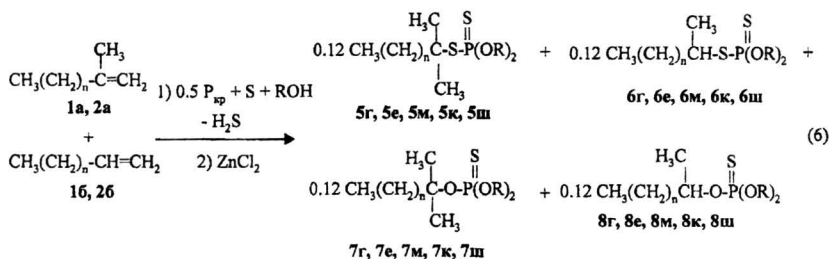
дуктов **5б** ($n = 12, 14$), **5г** ($n = 12, 14$), **5з** ($n = 16, 18, 20, 22$) и **6б** ($n = 12, 14$), **6г** ($n = 12, 14$), **6з** ($n = 17, 19, 21, 23$) соответствуют данным образцов этих соединений, полученных в реакции (4). Установлено, что гексадецен-1 **1г** реагирует с О,О-диэтилдитиофосфорной кислотой **4а** значительно быстрее под воздействием ультразвукового облучения по сравнению с механическим перемешиванием в присутствии хлорида цинка (ср. реакцию 2). S-гексадециловый эфир О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **6б** получен с выходом 74 % при облучении ультразвуком смеси этих реагентов при 60 °С в течение 30 мин. Применение ультразвукового облучения в изученных реакциях приводит к снижению температуры и сокращению времени реакции.

4. Тиофосфорилирование олефинов фракций C_{16} , C_{18} и $C_{20}-C_{26}$ тиокислотами фосфора, полученными в реакции красного фосфора, серы и спиртов

С точки зрения технологичности необходимо сократить число стадий получения эфиров тиокислот фосфора, исходя из высших олефинов промышленных фракций. Мы предположили, что этого можно достичь при замене дитиофосфорных кислот на продукты реакций фосфора и серы со спиртами. Ранее были исследованы реакции сплавов 1:1 или смеси 1:1 красного фосфора и серы со спиртами и фенолами (Кабачник М.И., Матрюкова Т.А. с сотр. 1952 г.; Хайруллин В.К., Мазитова Ф.Н., 1978-1989 гг.). Нами показано, что при проведении реакций красного фосфора, серы и 2-метилпропанола, 6-метилгептанола и 1-метилэтанола при соотношении 2:5:4 (что соответствует стехиометрии реакции P_4S_{10} со спиртами с образованием О,О-диалкилдитиофосфорных кислот) при 100 °С в течение 6-10 ч образуются О,О-диалкилдитиофосфорные и О,О-диалкилтионофосфорные кислоты, имеющие сигналы в спектрах ЯМР ^{31}P при δ_r 86 и 64 м.д., соответственно (реакция 5). Основными продуктами реакции (5) являются дитиофосфорные кислоты (рис. 4.а).



Полученные в реакции (5) тиокислоты фосфоры без выделения и очистки первоначально были введены во взаимодействие с олефинами фракций C_{16} , C_{18} **1а-в** и $C_{20}-C_{26}$ **2а-в** в присутствии 2-3 % мас. хлорида цинка при 80 °С в течение 4 ч (реакция 6), в которой получены длинноцепные S-алкиловые эфиры О,О-диалкилдитиофосфорных кислот **5г**, **5е**, **5м**, **5к**, **5ш** и **6г**, **6е**, **6м**, **6к**, **6ш** с химическими сдвигами в спектрах ЯМР ^{31}P δ_r 98-94 и 90 м.д. соответственно (основные сигналы). Сигналы с низкой интенсивностью в области δ_r 69.1-69.9 м.д. принадлежат минорным продуктам - длинноцепным смешанным О-алкиловым эфирам О,О-диалкилтионофосфорных кислот **7** и **8** (рис. 4.б). Суммарные выходы продуктов **5**, **6** и **7**, **8** составляют 65-70 %.



R = Bu-i (5г, 6г, 7г, 8г, 5ш, 6ш, 7ш, 8ш),

Octyl-i (5е, 6е, 7е, 8е, 5к, 6к, 7к, 8к); Pr-i (5м, 6м, 7м, 8м)

Из фракции C₁₆, C₁₈: n = 12, 14 (1а, 5г, 7г, 5е, 5м, 7м), 13, 15 (1б, 8г, 6г, 8е, 6м, 8м);

Из фракции C₂₀-C₂₆: n = 16, 18, 20, 22 (2а, 5ш, 7ш, 5к, 7к), 17, 19, 21, 23 (2б, 6ш, 8ш, 6к, 8к)

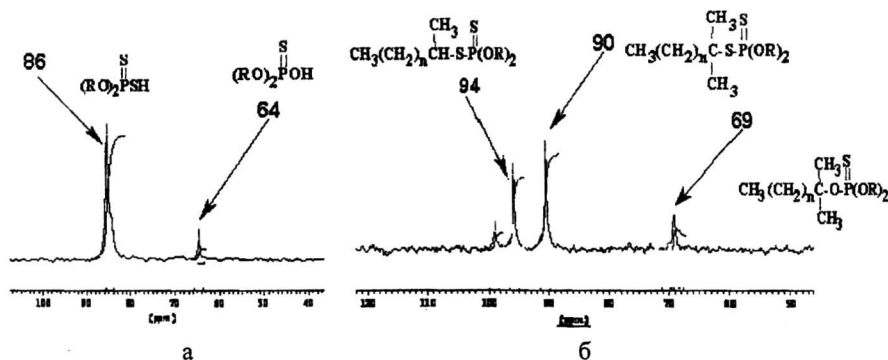


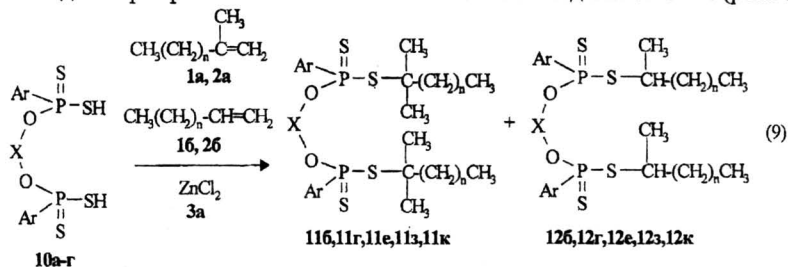
Рис. 4. Спектры ЯМР ^{31}P реакционных смесей: а) красного фосфора, серы и 2-метилпропанола (100 °С, 10 ч); б) продуктов реакции фосфора, серы, 2-метилпропанола с олефинами фракции C₂₀-C₂₆ в присутствии 2.4 % мас. хлорида цинка (80 °С, 4 ч)

Таким образом, преимуществами разработанного нами метода на основе красного фосфора, серы, спиртов и высших промышленных олефинов являются сокращение числа стадий синтеза целевых продуктов, исключение необходимости получения промежуточных P₄S₁₀ и O,O-диалкилдитиофосфорных кислот.

5. Реакции бисарилдитиофосфоновых кислот с олефинами фракций C₁₆, C₁₈ и C₂₀-C₂₆

Эффективные ингибиторы коррозии стали могут быть созданы при использовании тиокислот фосфора, содержащих несколько дитиофосфорильных групп. В связи с этим в соответствии с методами, описанными в литературе (Пудовик А.Н., Черкасов Р.А., Кутырев Г.А. с сотр., 1986 г.; Мукменёва Н.А., Черезова Е.Н. с сотр., 1987 г.), мы синтезировали бисдитиофосфоновые кислоты 10а-г с арильными заместителями у атомов фосфора с выходами 61-97 % на основе реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-дитадифосфетан-2,4-дисульфидов 8а-в с диолами 9а-г в бензоле при 50-60 °С в течение 1-2 ч

В спектрах ЯМР ^{31}P в бензоле сигналы бисарилдитиофосфоновых кислот **10а-г** находятся при δ_r 86-88 м.д. (рис. 5а). Нами установлено, что бисарилдитиофосфоновые кислоты **10а-г** взаимодействуют с олефинами промышленных фракций C_{16} , C_{18} **1а-в** и C_{20} - C_{26} **2а-в** в молярном соотношении 1:2 в присутствии хлорида цинка **3а** (3 % мас.) в бензоле при 60-80 °С с образованием смеси длинноцепных S,S'-диалкиловых диэфиров арилбисдитиофосфоновых кислот **11а-к** и **12а-к** с выходами 82-84 % (реакция 7).



Ar = (10а,11а,11б,12а,12б,11в,11г,12в,12г,10в,11д,11е,12д,12е),
 4-MeOC₆H₄ (10г,11ж,11з,12ж,12з,11и,11к,12и,12к);

X = (10а,11а,11б,12а,12б), (10б,11в,11г,12в,12г), (10в,11д,11е,12д,12е),

(10г,11ж,11з,12ж,12з,11и,11к,12и,12к);

Из фракции C_{16} , C_{18} : n = 12, 14 (1а,11б, 11е, 11з), n = 13, 15 (1б, 12б, 12г, 12е, 12з);

Из фракции C_{20} - C_{26} : n = 16, 18, 20, 22 (11к), 17, 19, 21, 23 (12к)

Продукты **11з**, **12з** и **11к**, **12к** очищены колоночной хроматографией. В спектрах ЯМР ^{31}P кислот **11**, **12** имеются по два сигнала при δ_r 93 и 95 м.д. (рис. 5б).

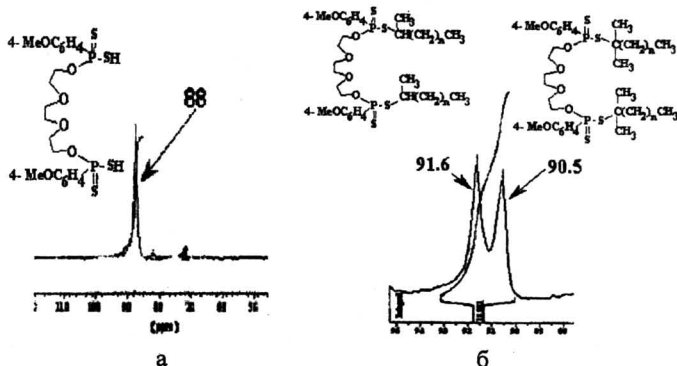
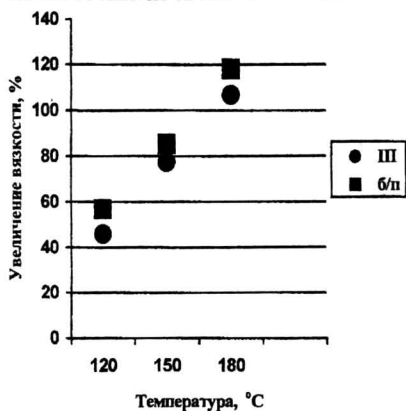


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{31}P : а) 1,10-триэтиленоксибис(4-метоксифенилдитиофосфоновой) кислоты **10г** в бензоле; б) продуктов реакции кислоты **10г** с олефинами фракции C_{16} , C_{18} **1а-в**

Таким образом, бисарилдитиофосфоновые кислоты с двумя терминальными α,ω -дитиофосфорильными группами способны присоединяться по двойной связи олефинов.

6. Длинноцепные S-алкиловые эфиры O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты на основе олефинов фракции $C_{20}-C_{26}$ в качестве присадок к смазочным маслам

В настоящее время в качестве базовых масел используются товарные продукты по классификации API: загущенное базовое масло – основа АМГ-10 (II-я группа); масло от изомеризации гачей – ВГ VHVI-4 (III-я группа); поли- α -олефиновое масло ПАОМ-4 (IV-я группа). Опытные образцы длинноцепных S-алкил-O,O-диэтилдитиофосфатов **5ж**, **5з**, **6ж**, **6з**, наработанных на основе реакции O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты **4а** с олефинами фракций $C_{20}-C_{26}$ **2а-в** (реакция 4), прошли испытания во Всероссийском научно-исследовательском институте нефтепереработки (г. Москва). Термоокислительная стабильность композиций масел с присадкой **5ж**, **5з**, **6ж**, **6з** исследована при 120, 150 и 180 °С с барботажем воздуха (рис. 6.а). Установлено, что продукты **5ж**, **5з**, **6ж**, **6з** обладают способностью улучшать термоокислительную стабильность базового масла IV-ой группы в диапазоне температур от 120 до 180 °С. Аналогичные результаты получены и в растворах масел II-ой и III-ей групп. Противознозные свойства продуктов **5ж**, **5з**, **6ж**, **6з** в масле III-ей группы проведены при осевой нагрузке 196 Н в течение 1 ч (рис. 6.б). Исследуемая присадка обладает высокими противознозными свойствами в низких концентрациях масла III-ей группы.



а



б

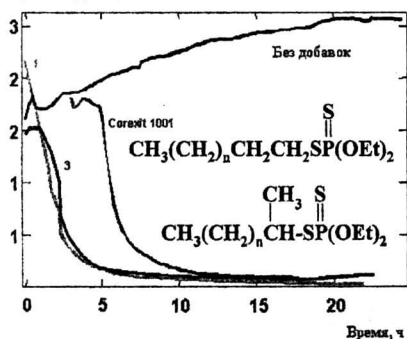
Рис. 6. а. Термоокислительная стабильность 1 %-ого раствора присадки **5з**, **6з** (обозначено как III) в масле IV-ой группы и без присадки (обозначено как б/п); б. Противознозные свойства продуктов **5з**, **6з** в масле III-ей группы

Полученные длинноцепные S-алкил-O,O-диэтилдитиофосфаты по антиокислительным и противозносным свойствам не уступают дорогостоящим товарным присадкам к смазочным маслам.

7. Антикоррозийная активность длинноцепных S-алкиловых и O-алкиловых эфиров тиокислот четырёхкоординированного атома фосфора

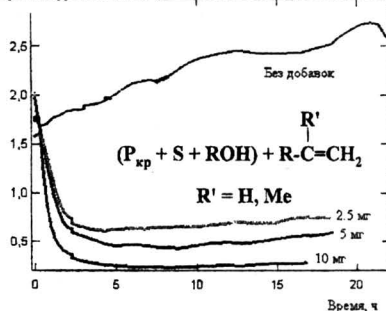
Опытные образцы длинноцепных S-алкиловых эфиров O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты **56**, **66** и **53**, **63**, полученные в реакциях O,O-диэтилдитиофосфорной кислоты **4a** с олефинами фракций C₁₆, C₁₈ **1a-в** и C₂₀-C₂₆ **2a-в**, испытаны на антикоррозионную активность в потенциостате Field Machine ACM Instruments, представляющей собой электрохимическую ячейку, в водно-керосиновой среде с барботажем CO₂ в присутствии амфифильного вещества (неонол) или в его отсутствие. Установлено, что в среде керосин/вода соединения **56**, **66** в концентрации 10 мг/л ингибируют коррозию мягкой стали на 95.6-96.7 % через 16 ч после внесения ингибитора (рис. 7.a). Коэффициент ингибирования возрастает в несколько раз при внесении неонола в концентрации 3 мг/л через 2 ч. В присутствии неонола защитный эффект возрастает до 98.9 %.

Скорость коррозии, мм/год



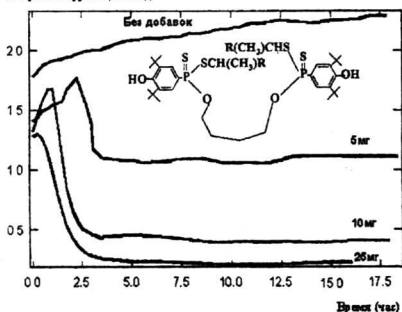
а

Скорость коррозии, мм/год

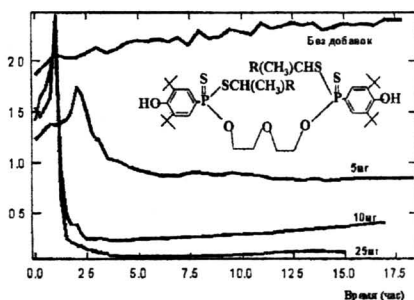


б

Скорость коррозии, мм/год



в



г

Рис. 7. Уменьшение скорости углекилотной коррозии мягкой стали под действием продуктов тиофосфорилирования высших промышленных олефинов

Учитывая, что фосфорсероорганические соединения способны образовывать комплексы с металлами, содержащимися в прилегающих к нефтепромыслам подземных пластах, что может привести к их дезактивации в качестве ингибиторов коррозии, проведены испытания продуктов **56**, **66** на промысловых пластовых попутно добываемых водах, отобранных из скважины № 1010 Зюзеевского месторождения Республики Татарстан. Хорошие результаты получены при испытании дитиофосфатов **56**, **66** на пластовых водах.

Показано, что соединения, синтезированные при введении 2-метилпропанола и 1-метилэтанола в реакции с красным фосфором и серой с последующей обработкой олефинами фракций C_{16} , C_{18} , обладают высокой ингибирующей активностью по отношению к мягкой стали в концентрации 10 мг/л с защитным эффектом до 91.8 % в условиях углекислотной коррозии (рис. 7.б). S-Алкиловые дизфиры бисарилдитиофосфоновых кислот **11**, **12** проявляют защитный эффект в 91-94 % спустя 16 ч после внесения ингибитора в концентрации 23-25 мг/л (рис. 7.в и 7.г). Коэффициент ингибирования увеличивается с ростом длины алкенильного мостика между двумя атомами фосфора. Предлагаемый способ ингибирования углекислотной коррозии железа в среде керосин/вода с использованием продуктов **56**, **66** и **53**, **63** позволяет получать длительный защитный эффект при использовании меньшей концентрации ингибиторов (10 мг/л) по сравнению с концентрациями 20-40 мг/л товарных ингибиторов (Lubrizol, Corexit, Азимут, Danox, Рекод 608). Таким образом, S-алкиловые эфиры тиокислот четырёхкоординированного фосфора перспективны для создания на их основе дешёвых ингибиторов коррозии для применения на нефтепромыслах.

Нами разработан проект технической документации (лабораторный регламент, технические условия, инструкция по охране труда) производства S-гексадецил(октадецил)-О,О-диэтилдитиофосфатов в качестве ингибиторов коррозии, исходя из О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты **4а** и олефинов фракции C_{16} , C_{18} **1а-в**.

ВЫВОДЫ

1. Реакции электрофильного присоединения дитиофосфорных и бисарилдитиофосфоновых кислот к неактивированным олефинам, в том числе промышленных фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} , катализируются кислотами Льюиса.

2. Разработаны методы синтеза длинноцепных S-алкиловых эфиров О,О-диалкилдитиофосфорных кислот и S,S'-диалкиловых дизэфиров бисарилдитиофосфоновых кислот на основе реакций О,О-дитиофосфорных и бисарилдитиофосфоновых кислот с олефинами промышленных фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} .

3. Предложен одностадийный способ получения длинноцепных S-алкиловых эфиров О,О-диалкилдитиофосфорных кислот и О-алкиловых эфиров О,О-диалкилтиофосфорных кислот на основе реакции красного фосфора, серы, алифатических спиртов и олефинов промышленных фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} .

4. Применение ультразвукового облучения в реакциях дитиофосфорных кислот с олефинами, в том числе промышленных фракций C_{16} , C_{18} и C_{20} - C_{26} , снижает температуру и сокращает время реакции.

5. Полученные длинноцепные S-алкиловые эфиры O,O-диалкилдитиофосфорных кислот и S,S'-диалкиловых дизэфиров бисарилдитиофосфоновых кислот обладают антикоррозионными, антиокислительными и противоионными свойствами.

**Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ,
для размещения материалов кандидатских диссертаций:**

1. Низамов, И.С. Тиофосфорилирование олефинов промышленной фракции C₁₆-C₁₈ бисдитиофосфоновыми кислотами [Текст] / И.С.Низамов, Я.Е. Попович, И.Д. Низамов, Г.Т. Габдуллина, Р.А. Черкасов // Журн. орг. химии. – 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1866-1867.
2. Низамов, И.С. О реакции O,O-дизтилдитиофосфорной кислоты с 1-гексадецем. Катализ хлоридом цинка [Текст] / И.С.Низамов, Я.Е. Попович, И.Д. Низамов, В.А. Альфонсов, Р.А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78. - № 6. – С. 1051-1052.

Патент

3. Низамов, И.С. Способ получения длинноцепных S-алкиловых эфиров O,O-диалкилдитиофосфорных кислот, обладающих антикоррозионной активностью [Текст] / И.С. Низамов, Я.Е. Попович, Г.Г. Сергеев, В.А. Альфонсов, Э.С. Батыева, Ю.П. Ходырев, Р.М. Галиакберов, И.М. Магдеев, М.Р. Якубов, О.Г. Сияшин, Р.С. Яруллин // Пат. РФ. 2337913. – Бюлл. изобр. – 2008. - № 31.

Тезисы докладов

4. Nizamov, I.S. Phosphorylation of technical fractions of higher olefins C₁₆-C₄₀ [Текст] / I.S. Nizamov, Ya.E. Popovich, Ye.S. Ermolaev, G.G. Sergeenko, I.M. Magdeev, V.S. Reznik, O.G. Sinyashin, I.A. Yakushev, R.S. Yarullin // Межд. конф. "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности": Тез. докл. – С.-Петербург, 2006. - С. 391 (1-132).
5. Nizamov, I.S. Synthesis of long chain organophosphorus compounds on the basis of industrial fractions of higher olefins [Текст] / I.S. Nizamov, Ya.Ye. Popovich, Ye.S. Ermolaev, I.D. Nizamov, G.G. Sergeenko, V.A. Alfonsov, E.S. Batyeva, I.M. Magdeev, V.S. Reznik, O.G. Sinyashin, R.S. Yarullin // 17th Intern. conf. on phosphorus chemistry: Abstract book. – Xiamen, China, 2007. – P. 352 (P-97).
6. Nizamov, I.S. The development of technological methods of phosphorylation of industrial fractions of higher monoolefins [Текст] / I.S. Nizamov, Ye.S. Ermolaev, Ya.Ye. Popovich, V.A. Alfonsov, E.S. Batyeva, I.M. Magdeev, O.G. Sinyashin, R.S. Yarullin // XV-th Intern. conf. on the chemistry of phosphorus compounds: Book of abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 2008. – P. 66. (O-60).
7. Попович, Я.Е. Тиофосфорилирование высших неактивированных олефинов [Текст] / Я.Е. Попович, И.С. Низамов, Г.И. Василенко, Г.Г. Сергеев, И.Д. Низамов, Ф.Д. Ямбушев, Э.С. Батыева // VI Науч. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского госуниверситета "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. – Казань, 2006. – С. 95.
8. Попович, Я.Е. Длинноцепные фосфорсерусодержащие органические соединения на основе высших олефинов [Текст] / Я.Е. Попович, И.С. Низамов, Г.Г. Сергеев, И.Д. Низамов, А.В. Софронов, Э.С. Батыева, Р.А. Черкасов // VII Научн. конф. мо-

лодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского госун-та "Материалы и технологии XXI века": Тез. докл. – Казань, 2007. – С. 100.

9. Попович, Я.Е. Дитиокислоты фосфора в реакциях присоединения с высшими промышленными олефинами [Текст] / Я.Е. Попович, А.В. Софронов, И.С. Низамов, Г.И. Василенко, Ф.Д. Ямбушев, И.Д. Низамов, В.А. Альфонсов, Э.С. Батыева // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – М., 2007. - Т. 3. - С. 423.

Сопискатель



Попович Я.Е.

Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф. 207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 14.01.2011 г. Печ.л.1,1
Заказ № К-7006. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.